

XP-002210697

AN - 1987-216478 [06]

**A - [001] 014 04- 041 046 047 055 056 06- 07& 074 075 081 09& 10& 143 144
15- 151 231 308 309 331 473 506 509 541 542 548 551 567 654 658 659
688 722 723 725**

AP - JP19850281200 19851216; JP19850281200 19851216; [Based on J62141565]

CPY - XERF

DC - A89 E32 G08 P84 S06

DR - 5311-U

FS - CPI;GMPI;EPI

IC - G03G5/10

**KS - 0011 0016 0037 0045 0072 0231 0239 0304 0486 1291 2020 2215 2220 2551
2600 2604 2608 2629 2808**

**MC - A08-M09A A08-R09 A09-A03 A12-L05C1 E35-K04 G06-A07 G06-F06 G06-F07
- S06-A01B**

**M3 - [01] A119 A422 A940 A980 C108 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411
M781 M903 M904 Q130 Q347 Q606 R042; 8731-C1401-U; 8714-0 1286-M**

PA - (XERF) FUJI XEROX CO LTD

**PN - JP62141565 A 19870625 DW198731 006pp
- JP7001396B B2 19950111 DW199506 G03G5/10 004pp**

PR - JP19850281200 19851216

XA - C1987-090954

XIC - G03G-005/10

XP - N1987-161756

**AB - J62141565 The photoconductor has a sensitive layer on a supporting
body. The supporting body is conductive and made of resin which
contains, reduced potassium titanate whiskers.**

**- Pref. potassium titanate whisker is a single crystal of formula
K₂₀.nTiO₂. The reduced whisker has resistability of 0.01-10 power 5
ohm.cm, ave. fibre length of 8-20 microns, ave. fibre dia. of 0.2-0.7
microns and specific gravity of 3.1.-3.3. The binding resin used for
the supporting body typically includes polystyrene, polyethylene and
polyarylate.**

**- USE/ADVANTAGE - Conventional photoconductors have high mfg. costs,
poor conductivity of the supporting body, mechanical weakness and poor
size stability. The new photoconductor can be easily mfd. at low
cost. It can produce uniform density, high quality images.(0/0)**

CN - 8731-C1401-U

DRL - 8714-0 1286-M

**IW - PHOTOCONDUCTOR IMPROVE MECHANICAL STRENGTH SUPPORT BODY RESIN CONTAIN
REDUCE POTASSIUM TITANATE WHISKER**

**IKW - PHOTOCONDUCTOR IMPROVE MECHANICAL STRENGTH SUPPORT BODY RESIN CONTAIN
REDUCE POTASSIUM TITANATE WHISKER**

NC - 001

OPD - 1985-12-16

ORD - 1987-06-25

PAW - (XERF) FUJI XEROX CO LTD

**TI - Photoconductor with improved mechanical strength etc. - has supporting
body of resin contg. reduced potassium titanate whiskers**

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-141565

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月25日

G 03 G 5/10

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭60-281200

⑰ 出 願 昭60(1985)12月16日

⑱ 発 明 者 鬼 頭 司 朗 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業
所内⑲ 発 明 者 竹 川 一 郎 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業
所内⑲ 発 明 者 坂 口 泰 生 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業
所内⑳ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号
社㉑ 代 理 人 弁理士 大家 邦久
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

支持体上に感光層を有する感光体において、支持体が還元されたタタン酸カリウム・ウイスキーを含有する樹脂からなる導電性支持体であることを特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真感光体、特に電子写真感光体の支持体に関する。

〔従来の技術〕

従来、電子写真感光体用の支持体としては、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、真ちゅう等の金属パイプが用いられてきた。これら金属パイプからなる支持体は支持体として必要な導電性は十分満足してはいるものの、材料が一般に高価であるため感光体の製造価格を引上げてしまう。特に近年、電子写真感光体の感光層として有機光

導電体を用いたものが使用されるようになってきたが、これは従来感光層として用いられていたセレン、セレン合金等の無機感光材料に比べ、材料のコストが高価であること及び蒸着等の作成技術を用いずに、塗布という容易な作成技術が適用できることによるものである。よつて、近年より安価な感光体用支持体が必要とされている。そこで支持体をプラスチックパイプ化する試みがなされている。プラスチックは単独では感光体として要求される寸法安定性、硬度、感光層塗布時の溶剤による膨潤、加熱乾燥時の熱変形等の安定性に問題があり、また通常、電気絶縁性であるため感光体として使用するためには、導電性を付与する必要がある。この導電性を付与するには、従来アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、パラジウム、酸化インジウム、タタン、クロム等の金属の薄層を蒸着あるいはスパッタリング等により、プラスチック支持体上に設ける方法があるが、製造工程が複雑であり、また材料も高価であるため製造コストが上昇する。

また、プラスチック材料中に金属ファイバーを含有させて導電性とする試みがなされている。この金属ファイバーとしては金属を切削して得られるものが使用されているが、一般に粒径、繊維長が大きく、感光体の支持体全体としては導電性が良好であつても、微視的には導電性にむらがあり、支持体として使用した場合には、得られる画像に欠陥を生ずるという欠点があつた。すなわち、導電性を付与するために、樹脂支持体中に切削された金属ファイバーを添加する従来の方法においては、切削加工技術の関係で長さが0.5~6mm、直径が10~600μm程度のファイバーが用いられているが、これを添加して感光体用の導電性支持体としたものでは、支持体全体としては良好な導電性が得られるものの、微視的に見た場合、支持体表面における繊維の配向が均一でないために、支持体表面に微細な導電むらが生じてしまう。このような支持体上に感光層を形成して電子写真法を適用した場合には、くり返しの使用により、導電性の低い部分において感光層中で発生した電荷が支

持体上に良好に注入されなくなる。また電荷が注入されたとしても注入に相当時間を要するため、感光体上に像形成した場合に背景部にトナーの付着を生じ、最悪の場合には熱点を生じてしまう。この欠点を改善するためにはカーボンブラック等の微小導電性粒子を単独あるいは混合して用いることが考えられるが、カーボンブラックは、フリーのキャリアを注入する性質があるため、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した構造の感光層を有する電子写真感光体の支持体として用いると暗減衰が大きくなるという欠点がある。そこで、キャリア注入性を防ぐためにバリア層、下引き層と呼ばれる樹脂層を形成する必要が生じる。

また、支持体上に電荷輸送層及び電荷発生層を順次積層した正極帯電性の感光体を作成した場合には帯電性の低下をも引き起こす。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、樹脂支持体における前記の問題点を解消し、作成が容易で、かつ良好な導電性を有する樹脂支持体を使用した電子写真感光体を

提供することにある。

本発明の他の目的は、強度、寸法安定性の充分な樹脂支持体をベースとした、画像むら、かぶり、熱点を生じない電子写真感光体を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、金属ファイバーを添加した樹脂をベースとする支持体の有する種々の欠点を解消すべく、減速検材を重ねた結果、還元されたチタン酸カリウム・ウイスキーを樹脂中に分散せしめればよいことを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明では還元されたチタン酸カリウム・ウイスキーを導電粉としてプラスチック中に分散させ、これをパイプ上に成型し、この上に感光層を形成させて電子写真感光体を得るものである。チタン酸カリウム・ウイスキーは $K_2O \cdot nTiO_2$ で表わされる単結晶繊維であり、通常電気抵抗が $10^{11}\Omega \cdot cm$ と大きく、そのまま樹脂中に添加したのでは支持体として十分な導電性を得ることはできない。そこで本発明では、これを還元して炭素

原子酸を化学量論量よりも少なくして酸素欠陥性とし電気抵抗を低下せしめて使用することにしたのである。

チタン酸カリウム・ウイスキーの還元は、常法によつて行うことができる。

本発明において使用する還元されたチタン酸カリウム・ウイスキーは暗灰色針状晶であり、電気抵抗値が $10^{-2} \sim 10^5 \Omega \cdot cm$ 、平均繊維長8~20μm、平均繊維径0.2~0.7μm、比重が3.1~3.3のものである。

電子写真感光体の支持体として必要な体積電気抵抗率は $10^8 \Omega \cdot cm$ 以下、好ましくは $10^6 \Omega \cdot cm$ 以下であれば良く、プラスチック材料に添加される還元されたチタン酸カリウム・ウイスキーの添加量は体積電気抵抗率の値を満足するように選ばれるが、通常全成分に対して10~75重量%である。

支持体の結着樹脂材料としてはポリステレン、ポリエチレン、ポリアセタール、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリサルホン、ポリアリレート、ポリフェニレンスルフィド、等の熱可

酸性樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミ
 ン樹脂、メラミン-フェノール樹脂、エポキシ樹
 脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル
 樹脂等の熱硬化樹脂等が用いられる。

支持体の耐熱性、耐溶剤性を考慮すると、熱硬化樹脂が望ましい。

本発明で用いられる感光層としては、カルバゾール系ビニル重合体、ビレンとホルムアルデヒドの縮合物等の高分子、ポリビニルカルバゾール(PVK)／トリニトロフルオレノン(TNF)のような電荷移動型錯体、フタロシアニン系、インジゴ系、ペリレン系、アゾ系等の顔料、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機物をポリスチレン、塩ビ、酢ビ、塩ビ-酢ビ共重合体、アクリル、ポリカーボネート、ポリアミド、アルキッド、フェノキシ、ポリエステル、ブタラール、ポリウレタン、エポキシ、フェノール樹脂などの絶縁性樹脂に分散させた分散型光導電体、また電荷担体発生層と電荷担体輸送層を積層した機能分離型光導電体などが含まれる。機能分離型光導電体においては、電荷

発生層上に電荷輸送層が積層されていても、或いは電荷輸送層上に電荷発生層が積層されていてもよい。又、必要に応じて、これら感光層には表面保護のための被覆層、電荷のブロッキングをするための電荷注入阻止層、更には層間の接着性を向上させるための接着層等が形成されていてもよい。電荷発生層における電荷発生材料としては、セレン、酸化亜鉛、酸化チタン、セレン・テルル合金、 As_2 、 Se_2 の如き無機物、あるいはフタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、スクエアリウム顔料、ピリリウム塩、チオピリリウム塩、シアニン等の有機物が用いられる。電荷発生層におけるバインダー樹脂としては、ポリステレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩ビ-酢ビ共重合体、ポリビニルアセタール、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ブチラール樹脂、ポリエステル、フェノキシ樹脂などの熱可塑性樹脂、あるいはポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの公知のものが用いられる。電荷発生層は上記の電荷発生材料を溶剤と

ともにバインダー樹脂中に溶解、あるいは分散した塗布液を塗布することにより得られる。

電荷輸送物質としては電子輸送性物質と正孔輸送性物質があり、電子輸送性物質としてはクロロアニル、プロモアニル、テトラシアノエタレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-ジシアノメタレンフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロテオキサントン等の電子吸引性物質やこれら電子吸引性物質を高分子化したもの等がある。

正孔輸送性物質としては、ピレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-

エチルフェノキサジン、p-ジエチルアミノベン
 ズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、p-
 ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- α -ナ
 フタル-N-フェニルヒドラゾン、p-ピロリジ
 ノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾ
 ン、1,3,3-トリメチルインドレニン- ω -アル
 デヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、p-ジエ
 チルベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾ
 リノン-2-ヒドラゾン等のヒドラゾン類、1-
 フェニル-3-(p-ジエチルアミノステリル)
 -5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリ
 ン、1-[キノリル(2)]-3-(p-ジエチルア
 ミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェ
 ニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-
 (p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジ
 エチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[6-
 メトキシ-ピリジル(2)]-3-(p-ジエチルア
 ミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェ
 ニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-
 (p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエ

チルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノステリル)-4-メチル-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(α-メチル-p-ジエチルアミノステリル)-3-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノステリル)-4-メチル-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(α-ベンジル-p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、スピロピラゾリンなどのピラゾリン類、2-(p-ジエチルアミノステリル)-3-ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)-4-(p-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロルフエニル)オキサゾール、2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサゾール系

ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂等がある。

電荷輸送層のバインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリステレン、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリアリレート樹脂、ポリサルホン樹脂などの公知のものが用いられる。電荷輸送層はバインダー樹脂70～30重量部に対し、電荷輸送剤30～70重量部を溶剤中で均一に溶解し、これを塗布することにより得られる。

電荷発生層、電荷輸送層の塗布液に用いることのできる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール、酢酸エチル、メチルセロソルブなどのエステル、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ジクロルメタンなどの

化合物、2-(p-ジエチルアミノステリル)-6-ジエチルアミノベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフエニル)-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物、1,1-ビス(4-N,N-ジエチルアミノ-2-メチルフエニル)ヘプタン、1,1,2,2-テトラキス(4-N,N-ジメチルアミノ-2-メチルフエニル)エタン等のポリアリールアルカン類、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(メチルフエニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(エチルフエニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(プロピルフエニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(ブチルフエニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(イソプロピルフエニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(sec-ブチルフエニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(tert-ブチルフエニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(クロルフエニル)等のベンジジン系化合物、トリフェニルアミン、

ハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサンのようなエーテル、およびジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどがある。

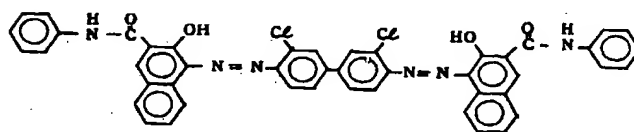
[実施例]

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

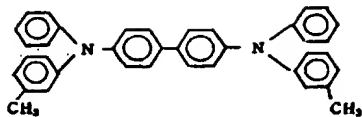
フェノール樹脂60重量部、還元されたチタン酸カリウムファイバー(平均繊維長10μ、平均繊維径0.5μ、比重3.3)40重量部を混練し、外径84mm、内径78mm、長さ330mmのパイプを成型して電子写真感光体の基体とした。

この基体上に、下記式



で示されるビスアゾ顔料4重量部とポリエステル樹脂6重量部とをTHF50重量部中にボールミルで分散して作製した塗液を浸漬法で塗布し、乾燥して、厚さ0.6μの電荷発生層を得た。

この上に下記式



で示される芳香族アミン5重層部、ポリカーボネート5重層部、塩化メチレン70重層部からなる塗液を浸漬法で塗布し、乾燥して、厚さ20μの電荷輸送層を得た。

このように感光層を形成した後も、基体の寸法安定性に問題はなかつた。

この感光体を実際の複写機(FX3970機)に搭載して、コロナ帯電、画像露光、乾式二成分トナー現像、普通紙へのトナー転写、ウレタンブレードによるクリーニング工程を繰り返し行なつたが、かぶり、黒点等の発生はみられず、最初得られた良好な画像は、5000回繰り返しても変化しなかつた。

実施例2

定した良好な画像を得ることができること等の
特長がある。

メラミン樹脂を実施例1のフェノール樹脂に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてパイプを作製した。

実施例1と同様に感光体を作製し、評価を行なつたところ、かぶり、黒点等の発生はみられず、寸法安定性、複写機内での繰返し安定性は良好であつた。

〔発明の効果〕

本発明は、還元されたチタン濃カリウム・ウイスカーを結着樹脂中に分散した樹脂膜支持体上に感光層を設けた電子写真感光体を提供したものであり、支持体として必要な導電性を容易に得ることができること、電子写真感光体として厳しく要求される支持体の寸法安定性を満足させること、また硬底、感光層塗布時の溶剤による膨潤、感光層乾燥時の熱変形に対する安定性が良好であること、本発明による電子写真感光体では従来の金属ファイバーを含有した樹脂支持体を用いた電子写真感光体の場合にみられた画像のむら、かぶり及び黒点を生ずることがなく、長期間にわたつて安

代理人弁理士(8108) 大 塚 邦 久



第1頁の続き

⑦発明者	中村	和行	南足柄市竹松1600番地	富士ゼロックス株式会社竹松事業
			所内	
⑧発明者	山崎	秀子	南足柄市竹松1600番地	富士ゼロックス株式会社竹松事業
			所内	